

PHOSPHORUS ATOM-CONTAINING PHENOL COMPOUND AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

Publication number: JP2001354685 (A)

Publication date: 2001-12-25

Inventor(s): OGURA ICHIRO

Applicant(s): DAINIPPON INK & CHEMICALS

Classification:

- international: C09K21/12; C07F9/6574; C09K21/00; C07F9/00; (IPC1-7): C07F9/6574; C09K21/12

- European:

Application number: JP20000181391 20000616

Priority number(s): JP20000181391 20000616

Abstract of JP 2001354685 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide the subject compound having flame retarding effect, and to provide a method for producing the above compound. SOLUTION: This phosphorus atom-containing phenol compound is shown by the general formula (2), wherein, R1 is a 1-4C alkyl; R2 is a 5-6C cycloalkyl; R3 is phenyl; m is an integer of 0-3; n and k are each an integer of 0-2; and $m+n+k \geq 3$. The other objective method for producing the above compound is provided.



Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-354685
(P2001-354685A)

(43) 公開日 平成13年12月25日 (2001.12.25)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーム [*] (参考)
C 0 7 F 9/6574		C 0 7 F 9/6574	A 4 H 0 2 8
C 0 9 K 21/12		C 0 9 K 21/12	4 H 0 5 0

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2000-181391 (P2000-181391)

(22) 出願日 平成12年6月16日 (2000.6.16)

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72) 発明者 小 椋 一 郎

千葉県市原市不入斗614-56

(74) 代理人 100088764

弁理士 高橋 勝利

Fターム(参考) 4H028 AA35

4H050 AA01 AA02 AB80 AC40 WA12
WA26

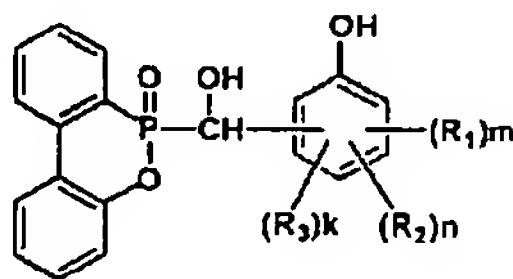
(54) 【発明の名称】 燐原子含有フェノール化合物とその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 難燃効果を有する燐原子を含有するフェノール化合物とその製造方法を提供することにある。

【解決手段】 本発明によれば、一般式 (2)

【化2】



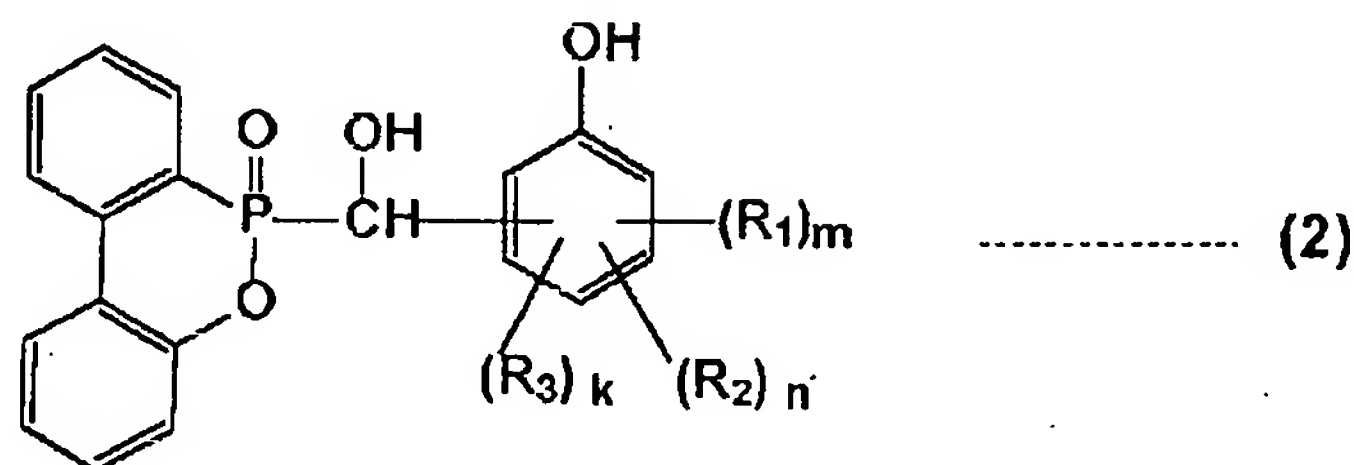
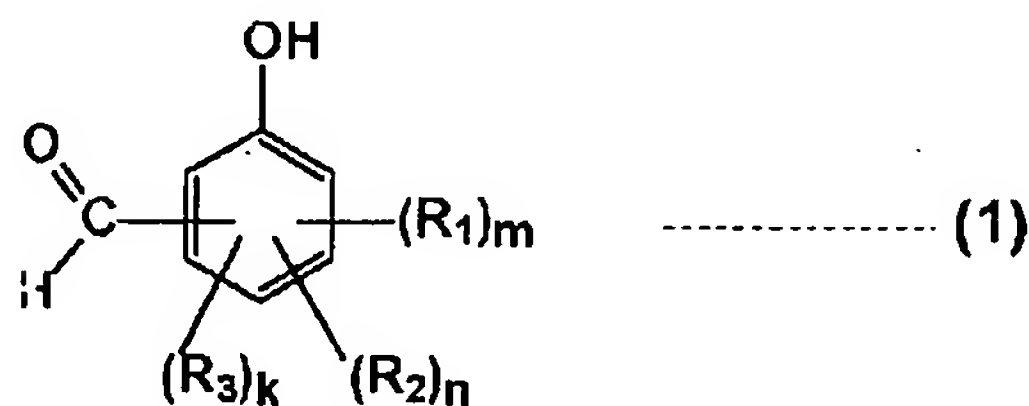
(式中、 R_1 は炭素数1~4のアルキル基を示し、 R_2 は炭素数5若しくは6のシクロアルキル基を示し、 R_3 はフェニル基を示し、 m は0~3の整数を示し、 n 及び k はそれぞれ、0~2の整数を示し、 $m+n+k \geq 3$ である。)で表わされる燐原子含有フェノール化合物、及びその製造方法が提供される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-フォスファフェナントレン-10-オキサイド(A)とヒドロキシル基含有ベンズアルデヒド類(B)を反応させることを特徴とする燐原子含有フェノール化合物の製造方法。

【請求項2】ヒドロキシベンズアルデヒド類(B)が一般式(1)で表される化合物である請求項1記載の製造方法。

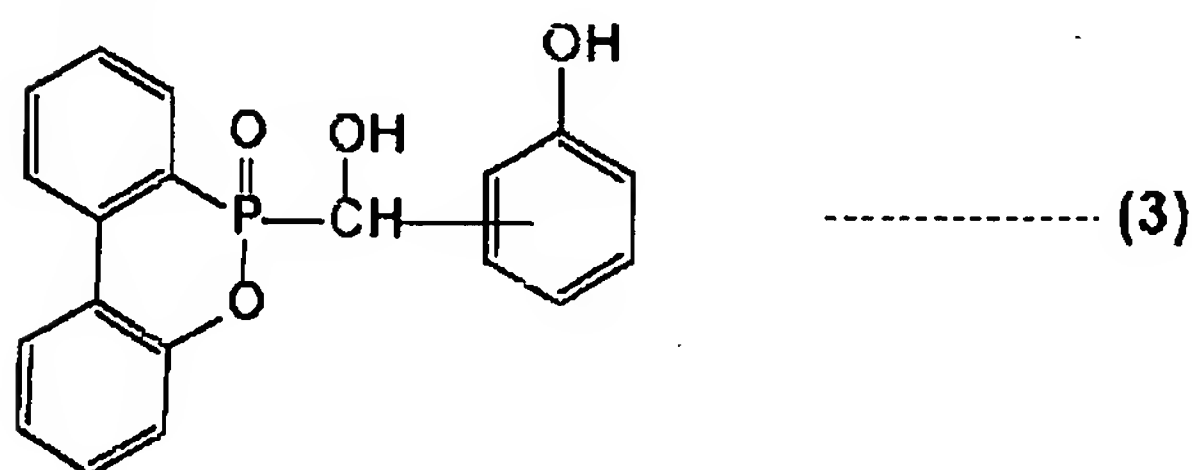
【化1】



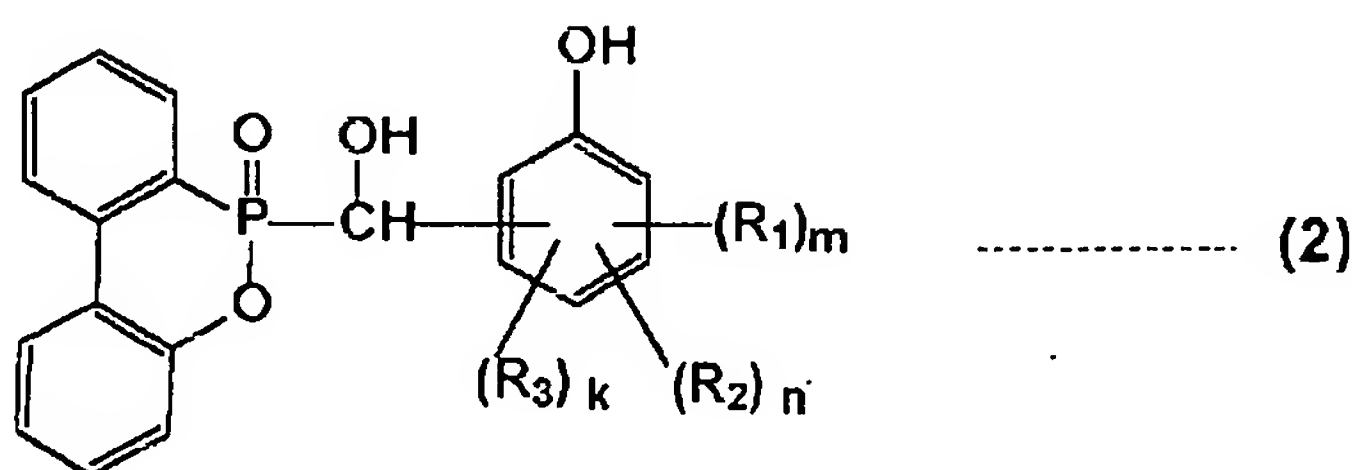
(式中、 R_1 は炭素数1～4のアルキル基を示し、 R_2 は炭素数5若しくは6のシクロアルキル基を示し、 R_3 はフェニル基を示し、 m は0～3の整数を示し、 n 及び k はそれぞれ、0～2の整数を示し、 $m+n+k \geq 3$ である。)で表わされる燐原子含有フェノール化合物。

【請求項6】一般式(3)で表わされる燐原子含有フェノール化合物。

【化3】



【発明の詳細な説明】



(式中、 R_1 は炭素数1～4のアルキル基を示し、 R_2 は炭素数5若しくは6のシクロアルキル基を示し、 R_3 はフェニル基を示し、 m は0～3の整数を示し、 n 及び k はそれぞれ、0～2の整数を示し、 $m+n+k \geq 3$ で

(式中、 R_1 は炭素数1～4のアルキル基を示し、 R_2 は炭素数5若しくは6のシクロアルキル基を示し、 R_3 はフェニル基を示し、 m は0～3の整数を示し、 n 及び k はそれぞれ、0～2の整数を示し、 $m+n+k \geq 3$ である。)

【請求項3】ヒドロキシル基含有ベンズアルデヒド類(B)がフェニル基を置換基として有するヒドロキシベンズアルデヒド類、またはヒドロキシベンズアルデヒド類である請求項1記載の製造方法。

【請求項4】ヒドロキシル基含有ベンズアルデヒド類(B)が、2-ヒドロキシベンズアルデヒド、3-ヒドロキシベンズアルデヒド、又は、4-ヒドロキシベンズアルデヒドいずれかひとつである請求項1記載の製造方法。

【請求項5】一般式(2)

【化2】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-フォスファフェナントレン-10-オキサイド(A)とヒドロキシル基含有ベンズアルデヒド類(B)を反応させて得られる燐原子含有フェノール化合物の製造方法、及び該燐原子含有フェノール化合物に関するものである。

【0002】更に、下記一般式(2)で表される燐原子含有フェノール化合物は、半導体封止材、プリント配線基板用途の硬化剤やエポキシ樹脂の原料、半導体用フォトリソグレイス等の感光性材料の原料、ポリカーボネート樹脂やポリエステル樹脂の原料などに用いられるフェノール化合物として有用である。

【0003】

【化4】

ある。)

【0004】

【従来の技術】半導体封止材、プリント配線基板用途の硬化剤やエポキシ樹脂の原料、半導体用フォトリソグレイス

等の感光性材料の原料、ポリカーボネート樹脂やポリエステル樹脂の原料においては、特に、ハロゲンを含むしない難燃材料が求められている。ハロゲンを用いない材料としては、特に燐、窒素等を含むする化合物が難燃材料として期待されている。

【0005】しかしながら、ハロゲンを含むしない燐原子含有フェノール化合物において、上記の樹脂原料に使用して優れた性能を発現できる化合物は、未だ知られていない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明は難燃性に優れた燐原子含有フェノール化合物とその製造方法を提供することを要する。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、分子中に燐原子を含むする1価フェノールを得るべく鋭意研究した結果、9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-フォスファフェナントレン-10-オキサイド(A)とヒドロキシベンズアルデヒド類(B)とを反応させて得られるフェノール化合物を見出し、本発明に至ったものである。本発明に係る燐原子含有フェノール化合物は、これを原料として用いて、種々の反応によって、高分子材料分野に有用な種々の多価フェノール化合物を誘導することができる。

【0008】また、本発明に係る燐原子含有フェノール化合物を原料とした誘導体、及びその誘導体を得る反応の具体例を幾つか挙げる。例えば、本発明に係る燐原子含有フェノール化合物に酸触媒或いは塩基触媒存在下でケトン類或いはアルデヒド類を脱水反応させて、ノボラック状の多価フェノール化合物を得ることができる。またこれを精製することによって、ビスフェノールAが如く純粋な2官能フェノール化合物を得ることができる。また、ケトン類やアルデヒド類に代えて、パラキシレンジグリコール、或いはパラキシレンジメトキサイド、或いはパラキシレンジヒドロキサイドと本発明に係る燐原子含有フェノール化合物とを前記と同様に反応させることによって、アラルキル系の多価フェノール化合物を得ることができる。

【0009】前記のような反応で誘導されたこれらの多価フェノール化合物は、難燃性の半導体封止材やプリント配線基板やレジストインキなどに使用されるエポキシ

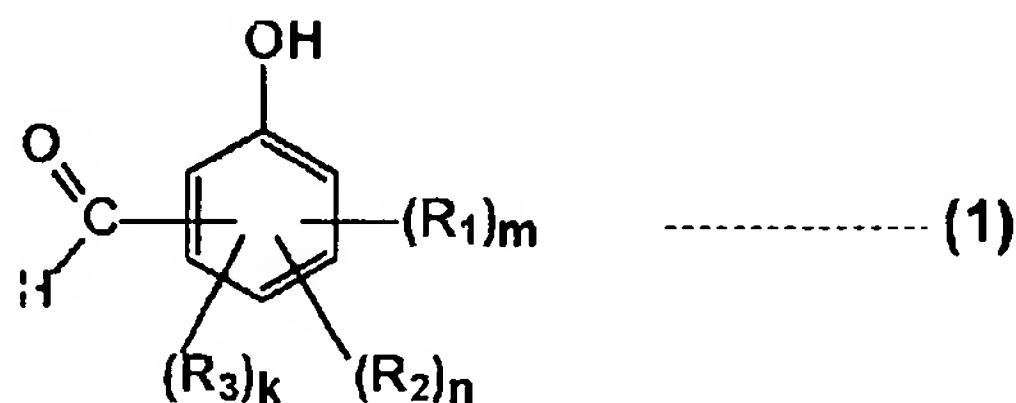
樹脂組成物に含まれるエポキシ樹脂の原料、或いはその硬化剤として使用することができる。また、前記の方法で得られたエポキシ樹脂は、アクリレート化することによって、難燃性エポキシアクリレート樹脂とすることができる。また多官能エポキシ樹脂のエポキシ基にこの燐原子含有フェノール化合物を付加反応させることによって、難燃性の燐原子含有変性エポキシ樹脂を得ることができる。

【0010】さらには前記のようにして得られた純粋な2官能フェノール化合物は、ポリカーボネート樹脂やポリエステル樹脂の原料とすることができる。

【0011】本発明は、すなわち、

1. 9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-フォスファフェナントレン-10-オキサイド(A)とヒドロキシル基含有ベンズアルデヒド類(B)を反応ことを特徴とする燐原子含有フェノール化合物の製造方法、
2. ヒドロキシル基含有ベンズアルデヒド類(B)が一般式(1)で表される構造を有する化合物である前記1記載の製造方法、

【化5】



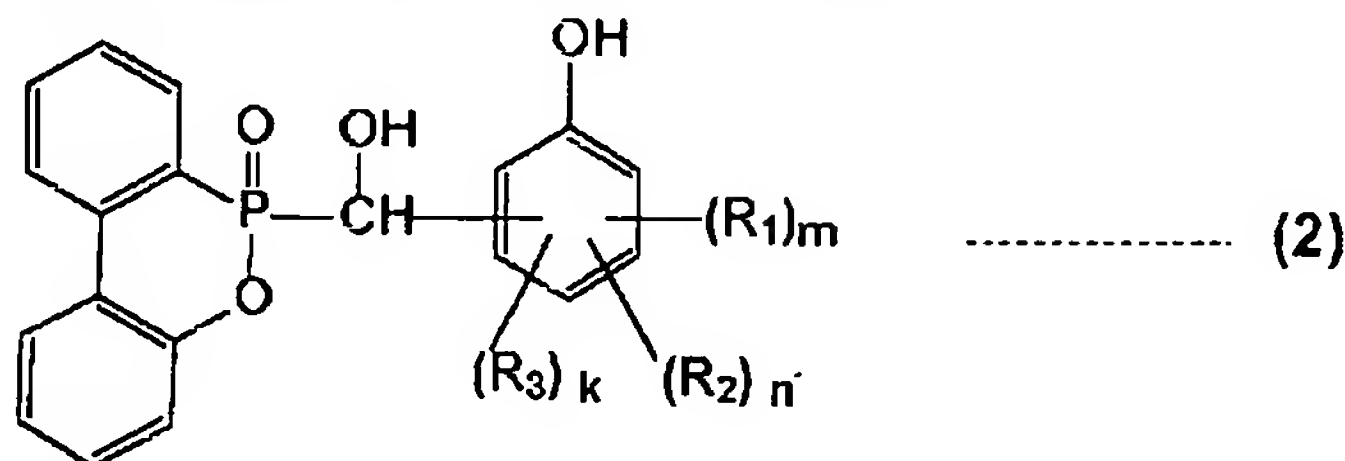
(式中、 R_1 は炭素数1～4のアルキル基を示し、 R_2 は炭素数5若しくは6のシクロアルキル基を示し、 R_3 はフェニル基を示し、 m は0～3の整数を示し、 n 及び k はそれぞれ、0～2の整数を示し、 $m+n+k \geq 3$ である。)

3. ヒドロキシル基含有ベンズアルデヒド類(B)がフェニル基置換ヒドロキシベンズアルデヒド類、またはヒドロキシベンズアルデヒドである前記1記載の製造方法、

4. ヒドロキシル基含有ベンズアルデヒド類(B)が2-ヒドロキシベンズアルデヒド、3-ヒドロキシベンズアルデヒド、又は、4-ヒドロキシベンズアルデヒドいずれかひとつである1記載の製造方法、

5. 一般式(2)

【化6】

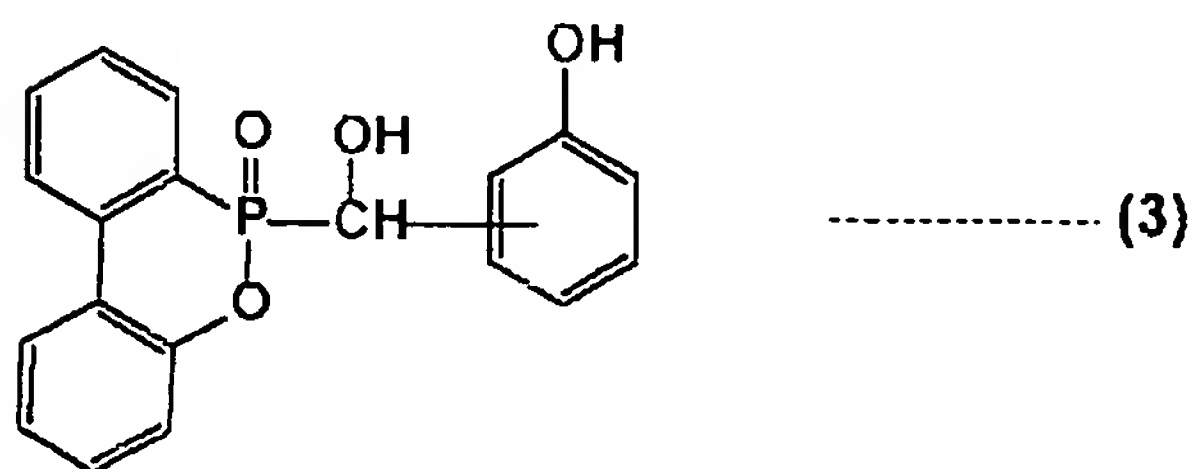


(式中、 R_1 は炭素数1～4のアルキル基を示し、 R_2 は炭素数5若しくは6のシクロアルキル基を示し、 R_3 は

フェニル基を示し、 m は0～3の整数を示し、 n 及び k はそれぞれ、0～2の整数を示し、 $m+n+k \geq 3$ であ

る。)で表わされる燐原子含有フェノール化合物、
6. 一般式(3)で表わされる燐原子含有フェノール化合物、

【化7】



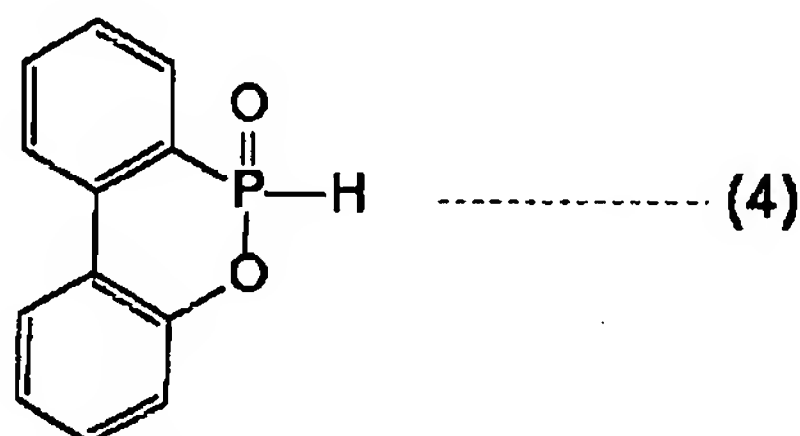
が提供される。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明に係る燐原子含有フェノール化合物の製造方法とは、9, 10-ジヒドロ-9-オキサー-10-フォスファフェナントレン-10-オキサイド(A)とヒドロキシル基含有ベンズアルデヒド類(B)とを反応させることを特徴としている。

【0013】本発明に係る燐原子含有フェノール化合物とは、一般式(4)で表される9, 10-ジヒドロ-9-オキサー-10-フォスファフェナントレン-10-オキサイド(A)とヒドロキシル基含有ベンズアルデヒド類(B)とを付加反応させるて得られる化合物である。

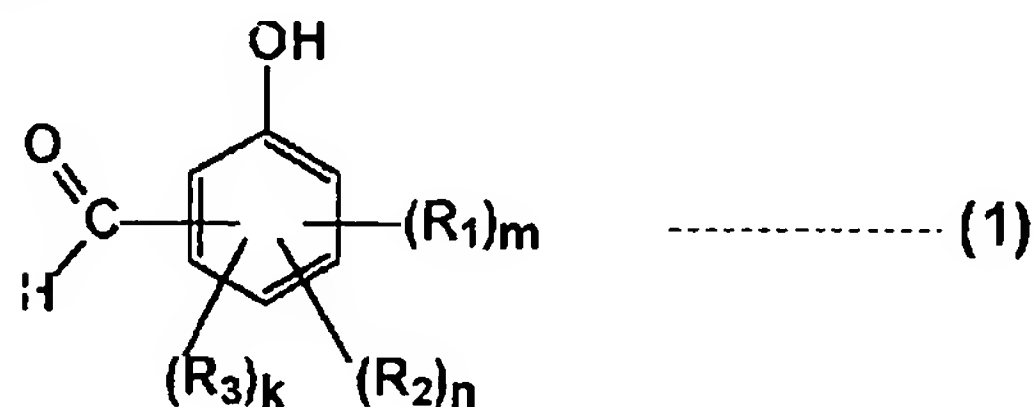
【化8】



【0014】本発明に用いられるヒドロキシル基含有ベンズアルデヒド類(B)とは、芳香環にヒドロキシル基とホルミル基(-CHO)が結合している化合物であるが、特に一般式(1)で表される化合物が好ましい。

【0015】

【化9】



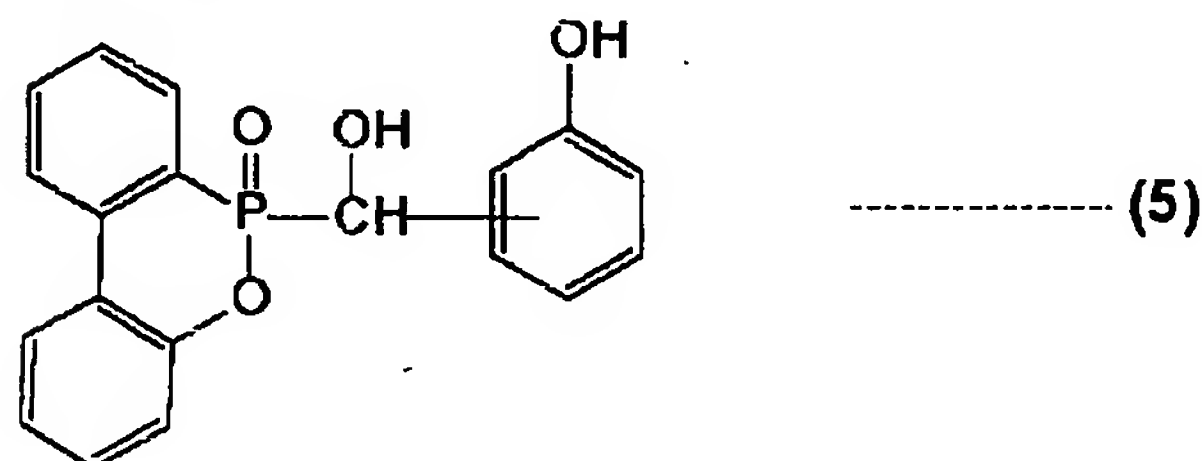
(式中、 R_1 は炭素数1~4のアルキル基を示し、 R_2 は炭素数5若しくは6のシクロアルキル基を示し、 R_3

はフェニル基を示し、 m は0~3の整数を示し、 n 及び k はそれぞれ、0~2の整数を示し、 $m+n+k \geq 3$ である。)

【0016】従って、本発明に係る燐原子含有フェノール化合物の製造において、上記一般式(1)で表わされるヒドロキシル基含有ベンズアルデヒド類(B)類の具体例としては、4-ヒドロキシベンズアルデヒド、2-ヒドロキシベンズアルデヒド(サリチルアルデヒド)、3-ヒドロキシベンズアルデヒドのヒドロキシベンズアルデヒド、4-ヒドロキシ-2-メチルベンズアルデヒド、4-ヒドロキシ-2-ターシャリーブチルベンズアルデヒド、4-シクロヘキシル-2-ヒドロキシベンズアルデヒドのような炭素数1~6のアルキル基が置換されたアルキル基置換ヒドロキシベンズアルデヒド類、4-ヒドロキシ-2-フェニルベンズアルデヒドのようなフェニル基置換ヒドロキシベンズアルデヒド類等を挙げることができる。

【0017】前記のヒドロキシル基含有ベンズアルデヒド類(B)類のなかでは、難燃性に優れることを考慮すると、特に、4-ヒドロキシベンズアルデヒド、2-ヒドロキシベンズアルデヒド、3-ヒドロキシベンズアルデヒド、フェニル基置換ヒドロキシベンズアルデヒド類が好ましく用いられる。4-ヒドロキシベンズアルデヒド、2-ヒドロキシベンズアルデヒド、または3-ヒドロキシベンズアルデヒドを用いた場合は、一般式(5)

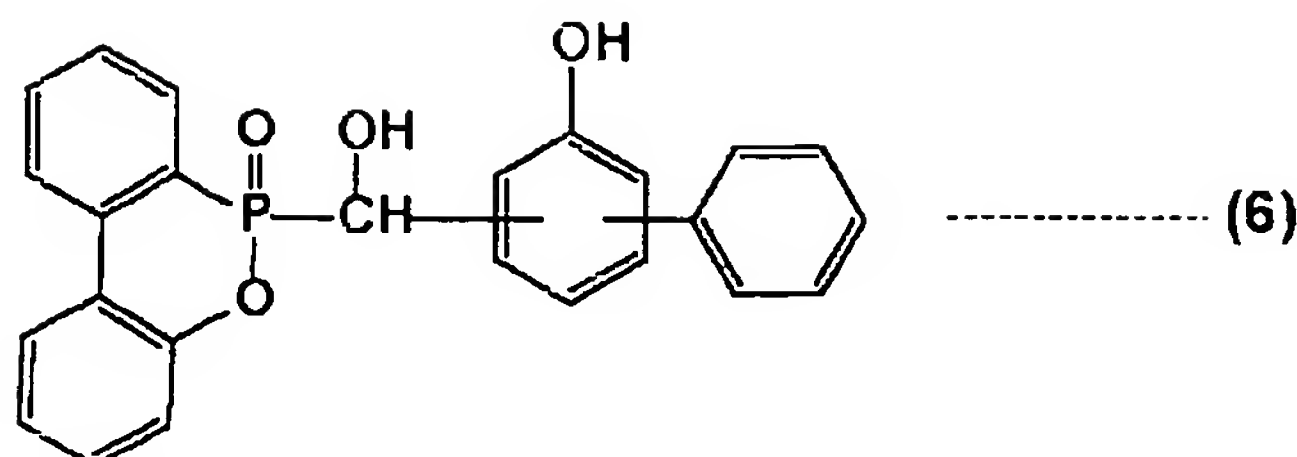
【化10】



で表される化合物である10-(4-ヒドロキシフェニル)-10H-9-オキサー-10-フォスファフェナントレン-10-オキサイド、10-(2-ヒドロキシフェニル)-10H-9-オキサー-10-フォスファフェナントレン-10-オキサイド、または10-(3-ヒドロキシフェニル)-10H-9-オキサー-10-フォスファフェナントレン-10-オキサイドがそれぞれ得られる。

【0018】また、フェニル基置換ヒドロキシベンズアルデヒド類を用いた場合には、一般式(6)

【化11】

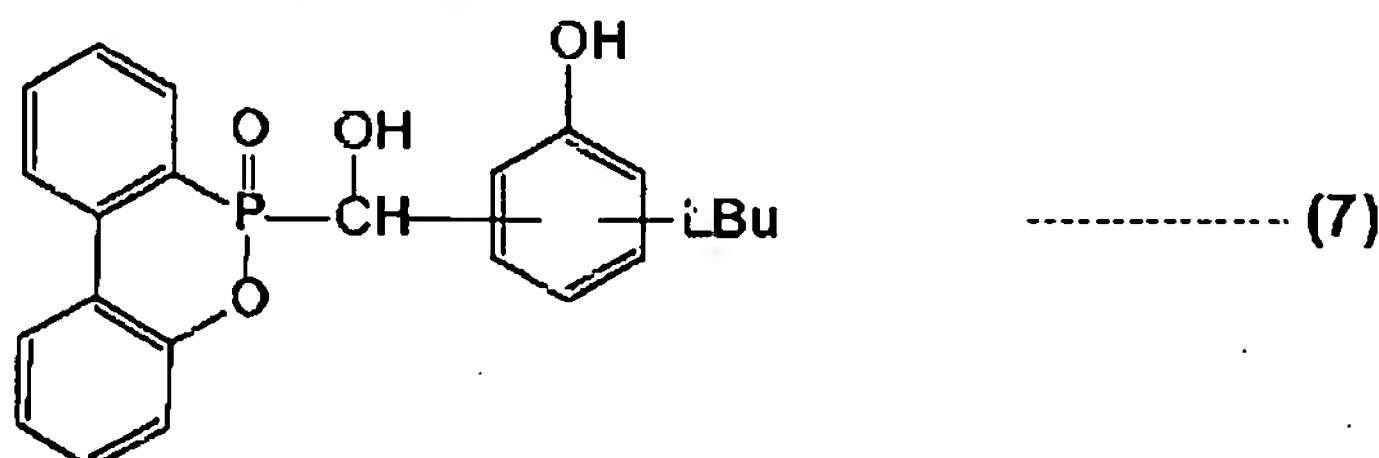


で表される化合物である 10-（フェニル-ヒドロキシフェニル）-10H-9-オキサー-10-フォスファフェナントレン-10-オキサイドが得られる。

【0019】また、前記のヒドロキシル基含有ベンズアルデヒド類（B）類のなかで、溶剤溶解性に優れること

を考慮すると、特に、ターシャリーブチル基置換ヒドロキシベンズアルデヒド類を用いることが好ましく、一般式（7）

【化12】



で表される化合物である 10-（ターシャリーブチル-ヒドロキシフェニル）-10H-9-オキサー-10-フォスファフェナントレン-10-オキサイドが得られる。

【0020】前記の 9, 10-ジヒドロ-9-オキサー-10-フォスファフェナントレン-10-オキサイド（A）とヒドロキシル基含有ベンズアルデヒド類（B）との反応において、ヒドロキシベンズアルデヒド類（B）は、9, 10-ジヒドロ-9-オキサー-10-フォスファフェナントレン-10-オキサイド 1 モルに対して、通常、0.1～10.0 モルの範囲で用いられるが、収率を考慮すると、とくに 0.9～1.0 モルの範囲が好ましい。

【0021】前記の 9, 10-ジヒドロ-9-オキサー-10-フォスファフェナントレン-10-オキサイド（A）とヒドロキシル基含有ベンズアルデヒド類（B）との反応において、反応溶剤は用いてもよく、また、用いなくてもよい。反応溶剤を用いる場合、ヒドロキシベンズアルデヒド類（B）及び 9, 10-ジヒドロ-9-オキサー-10-フォスファフェナントレン-10-オキサイド（A）とに不活性であるものが好ましく、例えば、脂肪族アルコール、芳香族炭化水素又はこれらの混合溶剤が用いられる。脂肪族アルコールとしては、用いる反応原料、得られる生成物の溶解度、反応条件、反応の経済性等を考慮して、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、n-プロピルアルコール、t-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、n-ブチルアルコール、エチレングリコール低級アルキルエーテル類、又は、プロピレングリコール低級アルキルエーテル等を挙げることができる、また、芳香族炭化水素溶剤と

しては、例えば、トルエン、キシレン、クメン等を挙げることができる。このような溶剤は、通常、用いる 9, 10-ジヒドロ-9-オキサー-10-フォスファフェナントレン-10-オキサイド（A）とヒドロキシベンズアルデヒド（B）類の合計 100 重量部に対して、20～500 重量部の範囲で用いられるが、これに限定されるものではない。

【0022】前記、9, 10-ジヒドロ-9-オキサー-10-フォスファフェナントレン-10-オキサイド（A）とヒドロキシル基含有ベンズアルデヒド類（B）との反応は、通常 20～200℃、好ましくは、反応時間を短縮できる点で 50～150℃の温度で、攪拌しながら 2～50 時間程度、通常は 5～24 時間程度行なう。

【0023】反応終了後、通常、得られた反応混合物を汙別して、次いで適当な有機溶剤、例えば、メタノール、エタノール、アセトン、トルエン、ジオキサン、ヘキサンなどを用いて洗浄精製した後に、乾燥させることによって、目的とする燐原子含有フェノール化合物を容易に得ることができる。

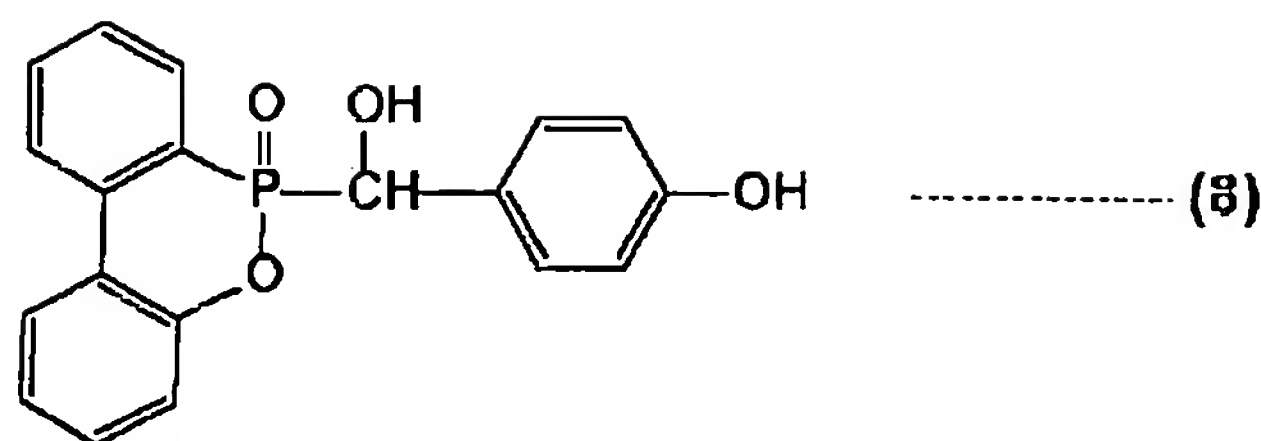
【0024】

【実施例】以下に実施例を挙げて以下に本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

【0025】実施例 1

一般式（8）で表される燐原子含有フェノール化合物；10-（4-ヒドロキシフェニル）-10H-9-オキサー-10-フォスファフェナントレン-10-オキサイドの合成。

【化13】



【0026】 攪拌装置と加熱装置が付いた1リットル四つ口フラスコに、9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-フォスファフェナントレン-10-オキサイド

(A) 216 g (1.0モル) と4-ヒドロキシベンズアルデヒド122 g (1.0モル) とイソプロピルアルコール100 gを仕込み、窒素ガスを流しながら、還流状態まで加熱して、20時間攪拌を続けた。反応終了後、析出した結晶を濾別して粗結晶物を得た。それをアセトン1000 gで精製洗浄して、次いでこれを乾燥させることによって本発明に係る燐原子含有フェノール化合物; 10-(4-ヒドロキシフェニル)-10H-9-オキサ-10-フォスファフェナントレン-10-オキサイド298 gを得た。

【0027】 赤外線吸収スペクトルを図1に、 ^{13}C NM

Rスペクトルを図2に示す。

【0028】 元素分析値 ($\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{P}$ として) は次のとおり。

計算値 C 67.5%、H 4.5%、O 18.9%

実測値 C 68.0%、H 4.2%、O 19.0%

【0029】

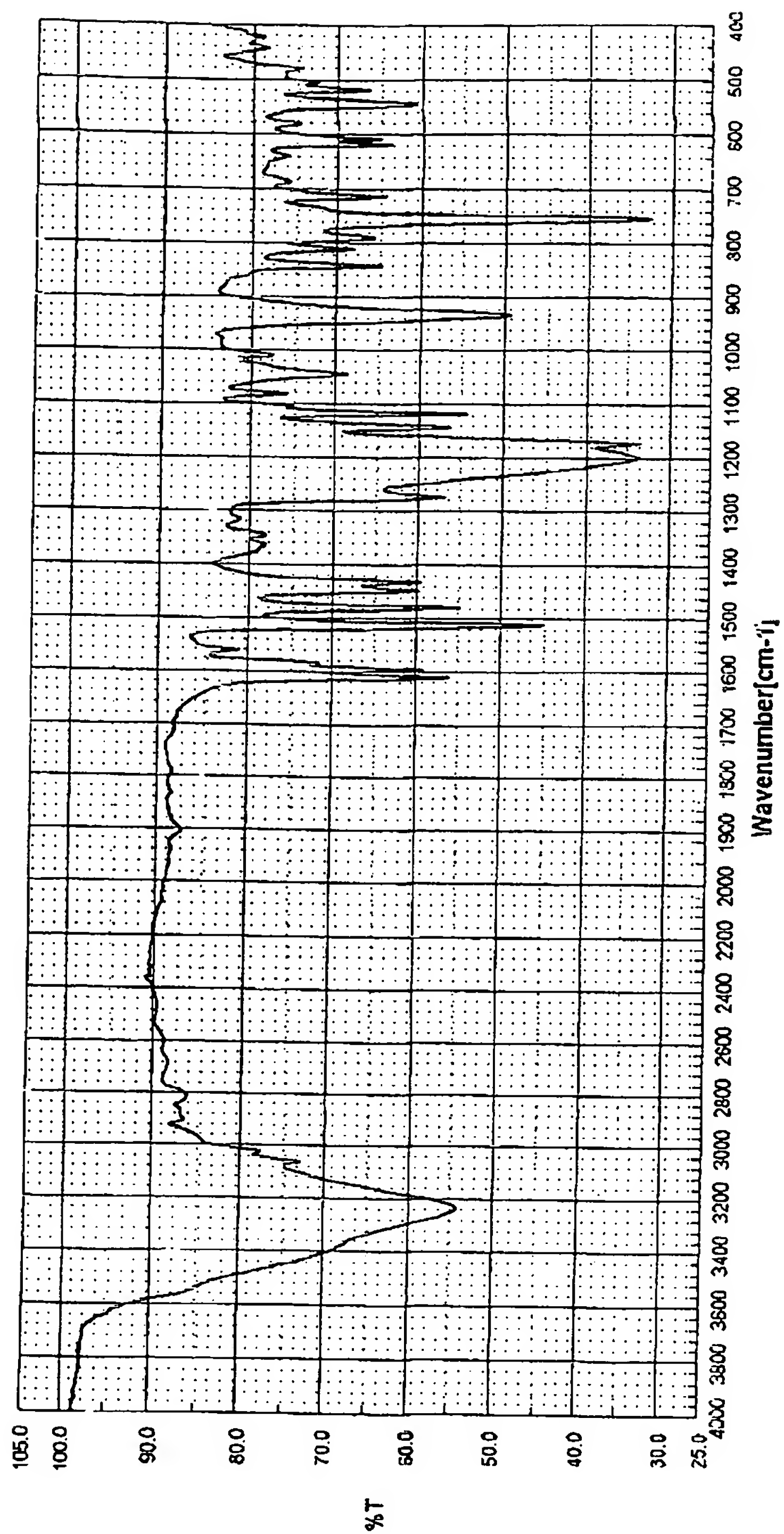
【発明の効果】 本発明による新規な燐原子含有フェノール化合物は、分子中に燐原子を有し、優れた難燃性を有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1で得られた本発明に係る化合物の赤外吸収スペクトルである。

【図2】 実施例1で得られた本発明に係る化合物の ^{13}C NMRスペクトルである。

【図1】



【図2】

